

JP5237378

Publication Title:

Enhancing absorption rates of superabsorbents by incorporating a blowing agent

Abstract:

Abstract of JP5237378

PURPOSE: To obtain an improved superabsorbent polymer having increased rate of water absorption by providing a monomer solution containing a monomer, a cross-linking agent and a carbonate blowing agent, adding a free radical initiator to the solution to form a micro-cellular aqueous gel of hydrogel polymer, finely chopping and drying. CONSTITUTION: A monomer solution containing monomers selected from the group of acrylic acid, methacrylic acid and water-soluble salts thereof, an effectively unsolubilizing amount of cross-linking agent and a carbonate blowing agent is prepared. A micro-cellular aqueous gel of hydrogel polymer is prepared by adding a free radical initiator to the monomer solution and then initiating free radical polymerization. The obtained hydrogen is finely chopped to obtain gel pieces having diameters of about 0.1-5.0 mm. Afterward, the gel pieces are dried at 85-210 deg.C and are pulverized to obtain particles having particle sizes of 0.05-5.0 mm. Thereby, the improved superabsorbent polymer having increased absorption rate can be obtained. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide < bba td class="tab_inner_mb">

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-237378

(43) 公開日 平成5年(1993) 9月17日

(51) Int.Cl.¹

B 01 J 20/26

C 08 J 9/04

識別記号

庁内整理番号

D 7202-4G

8927-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-210274

(22) 出願日 平成4年(1992) 8月6日

(31) 優先権主張番号 7 8 1 5 2 6

(32) 優先日 1991年10月22日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390037992

ナルコ ケミカル カンパニー

NALCO CHEMICAL COMPANY

アメリカ合衆国, イリノイ 60563-1198,
ネイバービル, ワン ナルコ センター
(番地なし)

(72) 発明者 エリック ジェイ. リンド

アメリカ合衆国, イリノイ 60565, ネイ
バービル, ラーク レーン 1520

(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

(54) 【発明の名称】 超吸収剤の吸水速度を向上させる方法及び吸水速度の向上した超吸収剤ポリマー

(57) 【要約】

【目的】 吸収速度の増大した改良超吸収剤ポリマーを提供する。

【構成】 本発明の超吸収剤ポリマーは、このポリマーを生成するために用いられるモノマー及び適当な架橋剤のモノマー溶液へ炭酸塩架橋剤を好ましくは重合前に加えて得られる。好ましいモノマーには、好ましくは重合前に部分的に中和されている、アクリル (メタクリル) 酸が含まれる。炭酸塩架橋剤は、重合前にモノマー溶液に溶解又は分散可能な任意の炭酸塩である。多価カルシウム炭酸塩が好ましく、殊に、例えばマグネシウムの複合炭酸塩が好ましい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の工程(1)～(5)を含む、乾燥した、超吸収性の、実質的に不溶性で、架橋された、ヒドロゲル形成ポリマー組成物の吸水速度を向上させる方法。

(1) アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの水溶性の塩類からなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーと、有効不溶性化学量の架橋剤と、そして有効微小気泡形成量の炭酸塩発泡剤とを含有するモノマー溶液を作る工程

(2) この溶液の全体にわたって上記の炭酸塩発泡剤を分散又は溶解させて炭酸塩入りのモノマー溶液を作る工程

(3) そして次に、この炭酸塩入り溶液に遊離基開始剤を加えて該溶液の遊離基重合を開始させて、それによりヒドロゲルポリマーの微小気泡水性ゲルを作る工程

(4) そして次に、このヒドロゲルを切断して、直径が約0.1mmから約5.0cmまでの範囲のゲル片にする工程

(5) そして次に、これらのゲル片を85℃から約210℃までの範囲の温度で乾燥させ、次いでこれらの乾燥片を粉砕して約0.05mmから約5.0mmまでの大きさにし、それによって、吸水速度の上昇した乾燥超吸収ポリマーを作る工程

【請求項2】 前記モノマー溶液に含有されるモノマーがアクリル酸、アクリル酸のナトリウム塩、及びそれらの混合物からなる群より選択され、前記架橋剤がジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ポリオール、ジ又はトリアクリル酸エステル、ビスアクリルアミド、ポリカルボン酸のジ、トリ又はポリアリルエステル、ジ又はトリアリルアミン、及びそれらの混合物からなる群より選択され、そして前記炭酸塩発泡剤が、二酸化炭素、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 NH_4HCO_3 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 ZnCO_3 、 $(\text{MgCO}_3)_x \cdot \text{Mg}(\text{OH})_y \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 BaCO_3 、並びにそれらの炭酸水素塩及び水和物からなる群のうちの少なくとも一つから選ばれた、請求項1記載の方法。

【請求項3】 (a) 該炭酸塩入り水性モノマー溶液がアクリル酸とアクリル酸ナトリウムとを一緒にしたものを含む少なくとも0.3重量%含有し、

(b) 該炭酸塩入り水性モノマー溶液がメチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、エチレングリコールジグリシジルエーテル及びそれらの混合物からなる群より選ばれた架橋剤を少なくとも0.05重量%含有し、

(c) 該炭酸塩入り水性モノマー溶液が Na_2CO_3 、 $(\text{MgCO}_3)_x \cdot \text{Mg}(\text{OH})_y \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 MgCO_3

2

O_3 、 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 CO_2 及びそれらの混合物からなる群より選ばれた炭酸塩発泡剤を少なくとも0.1重量%含有する、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 下記の工程1)～(6)を含む、血液及び尿を含めた水性体液のアクリル(メタクリル)酸系超吸収ポリマーによる吸収速度を向上させる方法。

1) 少なくとも1種のアクリル(メタクリル)酸モノマー及び/又はそのナトリウム塩と架橋剤とを水溶液に溶解させてモノマー溶液を作る工程

2) このモノマー溶液へ、重合させてヒドロゲルにした場合に微小気泡の発泡ポリマーゲルを形成するのに十分な量の炭酸塩発泡剤を加えて、それにより炭酸塩入りのモノマー溶液を作る工程

3) 次に、この炭酸塩入りモノマー溶液へ、該発泡剤を添加する直前か、直後か、あるいはその添加と同時に、有効量の少なくとも1種の遊離基開始剤を加えることにより、遊離基重合を開始させ、そして約0℃から約100℃までの範囲の温度で重合させて微小気泡ヒドロゲルを形成させる工程

4) そして次に、この微小気泡ヒドロゲルを切断又は粉砕して、粒子の直径寸法が約0.1mmから約5.0cmまでの範囲のゲル片にする工程

5) そして次に、これらのゲル片を約85～210℃の範囲の温度で乾燥させて乾燥ゲル片を作り、これらの乾燥ゲル片を粉砕して直径0.05～5.0mmの大きさにして、改良された乾燥超吸収ポリマーを作る工程

6) これらの改良された乾燥超吸収ポリマーを水性体液にさらして、それによりアクリル(メタクリル)酸系超吸収剤による水性体液の吸収速度を向上させる工程

【請求項5】 前記改良された乾燥超吸収ポリマーが、おむつ、失禁用パナプ、生理用ナプキン及び包帯からなる群より選ばれた吸収性構造体内に収容される、請求項4記載の方法。

【請求項6】 前記アクリル(メタクリル)酸モノマーを含有する、炭酸塩の加えられるモノマー溶液が20～40重量%のアクリル酸及び60～80重量%のアクリル酸ナトリウムから本質的になり、更に、前記架橋剤がメチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジアリルアミン、トリアリルアミン又はそれらの混合物から選択され、該架橋剤は炭酸塩入りモノマー溶液中に0.05重量%から約0.5重量%までの量で存在し、また更に、前記炭酸塩発泡剤が $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 CO_2 、 MgCO_3 、 $(\text{MgCO}_3)_x \cdot \text{Mg}(\text{OH})_y \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及びそれらの混合物からなる群より選択され、該発泡剤は炭酸塩入りモノマー溶液中に約0.2重量%から約2.5重量%までの範囲の濃度で存在し、そして更に、前記遊離基開始剤が過酸化水素、過硫酸ナトリウム、アゾ触媒、有機過酸化物、亜硫酸水素ナトリウム及び過酢酸塩触媒からなる群のうちの少なくとも1種から選ばれた、請求項4又は5記載の方

法。

【請求項7】 有効微小気泡ゲル形成量の炭酸塩発泡剤を、カルボン酸モノマー又はそれらの塩と架橋剤とを含有してなるモノマー溶液に加えて、それにより炭酸塩入りモノマー溶液を作り、次に約0～110℃の範囲の温度で遊離基重合開始剤を加えて重合させ、それにより上記モノマー溶液の容積と比較して1.01倍から約1.0倍までの容積の微小気泡発泡ヒドロゲルを作り、次いでこの発泡ヒドロゲルを断断しそして約85℃から約210℃までの範囲の温度で乾燥させて、乾燥したゲル片を作り、そして次にこれらのゲル片を粉砕して約0.05mmから約5.0mmまでの粒子寸法の範囲内にして、それにより超吸収剤ポリマーを作ることにより製造された、吸水速度の向上した超吸収剤ポリマー。

【請求項8】 前記炭酸塩発泡剤が、 CO_2 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 MgCO_3 、 $(\text{MgCO}_3)_x \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 、 ZnCO_3 及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項7記載のポリマー。

【請求項9】 前記発泡剤が $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 MgCO_3 、 $(\text{MgCO}_3)_x \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及びそれらの混合物からなる群より選ばれ、そして更に、前記炭酸塩入りモノマー溶液が下記の成分を含む、請求項7又は8記載のポリマー。

アクリル酸	10.0～20.0重量%
アクリル酸ナトリウム	25.0～50.0重量%
架橋剤	0.05～1.0重量%
発泡剤	0.10～2.5重量%
H_2O	残部

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、改良された超吸収剤ポリマー組成物と、それらを調整するための方法に関する。

【0002】 これらの超吸収剤ポリマー組成物は、標準的にどんな方法によっても作られ、その方法には、ゲルの形をしたヒドロゲルポリマーを作る溶液中での重合、油の連続相中に分散したヒドロゲル分散超吸収剤ポリマーを作る油中水ラテックス中での重合、あるいは実質的に不溶性の超吸収剤を得て次に本質的に乾燥させて、わずかに架橋されそして部分的に中和されたヒドロゲル形成超吸収剤ポリマー組成物を得る任意の技術を利用する重合が含まれるが、方法はこれらに限定されるものではない。これらのヒドロゲル形成超吸収剤ポリマー材料は、ポリマーを吸収性構造体、吸収用物品その他同様のもの、例えば使い捨ておむつ、成人用失禁パッド、生理用ナプキンといったようなものや同様の吸収性構造体に取入れられる場合に、水及び/又は水性体液のための吸収剤として有用である。

【0003】

【発明の背景】 不水溶性のヒドロゲル形成ポリマーは、水性流体、例えば水、塩水、体液及び生物物といったようなものを大量に吸収することができる材料である。更に、これらの超吸収剤は、そのような吸収された流体をほとんどの圧力下で保持することができる。これらの材料は使い捨ておむつといったような吸収用物品において殊の外有効である。これらのヒドロゲル形成超吸収剤材料は、標準的に、重合可能な不飽和カルボン酸又はその誘導体や塩を含有するポリマーから構成される。これらのモノマーの代表例は、アクリル酸及び/又はアクリル酸塩、メタクリル酸及び/又はその塩、アルキルアクリレート、アクリルアミド、及びその他同様のものである。これらのポリマーは、任意の架橋剤を使用する架橋により水に不溶性にされる。これらのカルボン酸モノマー及びこれらの超吸収剤ポリマーで有用な他のモノマーと、有用な架橋剤は、当該技術分野の文献、特にBrandtらの米国特許第4654039号明細書に記載されており、この米国特許明細書は参照によりここに組み入れられる。

20 【0004】

【従来の技術】 上述の米国特許第4654039号のほかに、超吸収剤ポリマー生成の代表例の他の米国特許を次に列挙する。

【0005】

米国特許番号	発明者
3514510	Hoffman, Jr.
3670731	Harmon
3935363	Burkholder
4062817	Westerman
30 4064071	Gilmour
4123397	Jones
4286082	Tsubakimoto
4340706	Obayashi
4342858	Herman
4354487	Oczkowski
4410571	Korpmann
4446261	Yamasaki
4654393	Mikita
4698404	Cramm
40 4703067	Mikita
4766173	Bailey
4929717	Chmellir
4950692	Lewis
4970267	Bailey

【0006】 上掲の米国特許明細書のおおのほは、参照によりここに組み入れられる。

【0007】 とは言うものの、この一覧表の米国特許明細書には、重合前に炭酸塩系の発泡剤を溶液の中に取り入れることにより水の吸収速度を上昇させることへの言及は少しも含まれていない。

50

5

【0008】中には、油性ポリエステルの強力な加水分解で超吸収剤になる発泡材料を検討している技術文献があり、すなわちそれは米国特許第4529739号明細書であって、参照によりここに組み入れられる。また、窒素発泡剤を使用することへの言及が1990年9月25日発行のオーストリア国特許出願公告第391321号明細書(1988年8月29日発行のオーストリア国特許出願第88-2108号明細書)に要約されている。これらの窒素発泡剤はカルバミド酸アンモニウムを使用し、そして過剰のアンモニアを蒸発する。

【0009】

【発明の開示】本発明の発明者らは、乾燥した、超吸収性の、実質的に不溶性で、わずかに架橋され、部分的に中和された、ヒドロゲル形成ポリマー組成物の吸水の速度及び/又は率を上昇させる方法であって、次の工程(1)〜(5)を含む方法を見いだした。

【0010】(1) アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド及びそれらの水溶性の塩類からなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーを少なくとも20重量%含有し、且つ有効不溶性化量(20)の架橋剤を含有する水性モノマー溶液に、重合前に、有効微小気泡形成量の炭酸塩発泡剤を加えて、それにより炭酸塩入りのモノマー溶液を作る工程。

【0011】(2) として次に、この炭酸塩入りのモノマー溶液の全体にわたって上記の炭酸塩発泡剤を分散又は溶解させる工程。

【0012】(3) として次に、工程(2)と同時にあるいは直前又は直後に、0〜20℃の範囲の温度で遊離基重合を開始させて、それにより発熱反応で、発泡剤を含有し且つ微小気泡ヒドロゲル構造を有する架橋ヒドロゲルポリマーを発泡ゲルの形で生成する工程。

【0013】(4) として次に、このヒドロゲルを細断して、平均直径が約0.1mmから約5.0cmまでの範囲のゲル片にする工程。

【0014】(5) として次に、これらのゲル片を約85℃から約210℃までの範囲の温度で乾燥させて乾燥片を作り、次いでこれらの乾燥片を粉砕して約0.050mmから約5.0mmまでの粒子サイズにし、それによって、吸水速度の向上した改良された乾燥超吸収剤粒状ポリマーを作る工程。

【0015】次に、モノマー類を説明する。本発明の方法は、水溶液中のモノマーを使用して、又は水に溶解させ次いで油中水エマルジョンに分散させたモノマーを使用して好ましく実施され、これらのモノマーは最も好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸の水溶性塩類、メタクリル酸、その水溶性塩類、及びそれらの混合物からなる群より選択される。

【0016】とは言うものの、任意のオレフィン列不飽和カルボン酸や無水カルボン酸のモノマーを使用して本発明の改良された超吸収剤ポリマーを生成することがで

6

き、そしてそれらは、アクリル酸類あるいはそれらの無水物を包含し、またそれらの代表例はアクリル酸それ自身、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 β -メチルアクリル酸及びその他同様のものである。状況によっては、アクリル(メタクリル)酸という用語を使用する。この用語は、アクリル酸だけ、メタクリル酸だけ、これらの酸の任意の混合物、及びこれらの酸の任意の水溶性塩が、単独であるいは任意の混合物で存在することを表す。これらの不飽和カルボン酸には、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸や、その他同種類のものを含めることができる。

【0017】同様に、他のオレフィン列不飽和モノマー、例えばスルホン酸モノマーといったようなものも、使用することができる。これらのモノマーは、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ステレンスルホン酸や、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート及びスルホプロピルメタクリレートを含むスルホンアクリル酸エステル及びスルホン-メタクリル酸エステルから選択することができるけれども、必ずしもこれらには限定されない。同様に、アクリル(メタクリル)アミド材料、例えばアクリルアミド-N-メチレンスルホン酸、アクリルアミド-N-エチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸といったようなものや他の同種類のものも有用である。このほかのオレフィン列不飽和モノマー、例えばアクリルアミド、メタクリルアミドといったようなものや他の同種類のものも、ここに記載される架橋剤により架橋させてポリマーの超吸収剤を生成することができるコポリマーを生成するのに有効であるかもしれない。

【0018】次に、架橋剤を説明する。これらの架橋剤には、重合可能な二重結合を少なくとも二つ有する化合物、重合可能な二重結合を少なくとも一つとして重合有モノマー材料と反応性の官能基を少なくとも一つ有する化合物、重合有モノマー材料と反応性の官能基を少なくとも一つ有する化合物、そして金属カチオンがイオン架橋結合を形成することができる多価金属の化合物を含めることができるが、架橋剤は必ずしもこれらには限定されない。架橋剤は、少なくとも二つの重合可能二重結合を有する物質により特に例示され、これらの物質には、ジビニル、トリビニルもしくはポリビニル化合物、例えばジビニルベンゼンやジビニルトルエンの如きもの、又は不飽和のモノもしくはポリカルボン酸とポリオールとのジ、トリもしくはポリエステル、例を挙げれば、エチレンジオール、トリメチレンジリコールもしくはポリオキシエチレンジリコールといったような、ポリオールのジもしくはトリアクリル酸エステルが包含されるが、上記物質はこれらには限定されない。他の架橋剤には、50 N, N'-メチレンビス-アクリルアミドのようなアル

キレンビス-アクリルアミドを含めることができ、また、ポリイソシアネートをヒドロキシル基含有モノマーと反応させて得られるカルバミルエステルや、ポリオール、トリ又はポリアリルエーテルや、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート及び他の同種類のものの如きポリカルボン酸のジ、トリ又はポリアリルエステルを含めることができる。このほかの架橋剤は、不飽和のモノ又はポリカルボン酸とポリオールのモノアリルエーテルとのエステル、例えばポリエチレングリコールモノアリルエーテルのアリル酸エステルの如きものや、ジ又はトリアリルアミンや、アルキレングリコールジグリシジルエーテルを包含する。

【0019】架橋剤は、一般に、配合物全体の約0.05重量%から約2.0重量%までの量で存在する。好ましくは、架橋剤は全モノマー配合物を基準にして約0.10重量%から約1.0重量%までの量で存在する。

【0020】最も好ましい架橋剤は、N, N'-メチレンビス-アクリルアミド、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、及びそれらの混合物からなる群から選ばれる。

【0021】次に、改良された超吸収剤ポリマーを説明する。このポリマーは、溶液中で、あるいは油中水エマルジョン中で生成される。超吸収剤ポリマーは、選択した遊離基開始剤が加えられる、脱気した（酸素をパージした）、炭酸塩入りのモノマー溶液の薄層から好ましく生成される。

【0022】前述のように、モノマー溶液又は炭酸塩の添加されるモノマー溶液へ触媒又は触媒混合物を、炭酸塩発泡剤を添加する直前に、あるいはそれと同時に、あるいはその直後に、加えることができる。直前又は直後というのは、炭酸塩発泡剤の添加前5分以内又は添加後15分以内に触媒を添加することを意味する。触媒と発泡剤の両方を同時に添加するか、あるいは発泡剤の添加後に触媒を添加する方が好ましい。一番好ましいのは、炭酸塩入りのモノマー溶液を作ってから触媒を添加することである。

【0023】炭酸塩入りのモノマー溶液の初期温度は0〜20℃である。薄層溶液は好ましくは、重合前に脱気されそして空気から保護されて、そして遊離基開始剤の添加により（又はイオン化ラジカル生成放熱により）重合を開始させてから、重合により架橋した不溶性ポリマーの水性ヒドロゲルを生成する。この重合は発熱性であって、ゲル温度を約0〜20℃の初期温度から約80〜110℃の温度まで上昇させる。この水性ゲルは、炭酸塩発泡剤の存在下で、加熱を行い且つ重合が起こるにつれて（重合は発熱性である）炭酸塩発泡剤が二酸化炭素ガスを放出する中で本質的に微小気泡のヒドロゲルとなり、このヒドロゲルはその中に二酸化炭素の分散気

泡を分散させている。

【0024】この微小気泡構造体は、比較的小さな分散気泡を証明して裏で見ることもあり、いくらか大きな気泡（あるいはより多量のCO₂）に機能的に対応して不透明に見えることがあり、又は炭酸塩入りモノマー溶液の初期の容積の10倍以上に容積が増大して全く気泡だらけに見えることがある。微小気泡ゲルの容積の増加は、主に処理されたモノマー溶液中に含有される炭酸塩発泡剤の濃度に応じて、もとの炭酸塩入りモノマー溶液の容積の約1.01倍から少なくとも10.0倍までの範囲に及ぶことができる。

【0025】好ましいヒドロゲル形成ポリマー材料は、標準的には、アクリル酸、メタクリル酸、それらの混合物及び/又はそれらの水溶性の塩を少なくとも20重量%、最も好ましくは少なくとも30〜40重量%含有している水溶液から合成される。これらのモノマー又はこれらのモノマーの混合物は、好ましくは水溶液中に溶解され、そしてこの溶液はまた適量の架橋剤も含有する。ここでモノマー溶液と称される水溶液は、標準的には、全モノマー含有量が少なくとも20重量%であり、好ましくは少なくとも25重量%であり、最も好ましくは少なくとも30〜40重量%である。このモノマー溶液はまた、有効不溶性化量の、上述の架橋剤をも含有する。これらは最も好ましくは、N, N'-メチレンビス-アクリルアミドのようなビス-アクリルモノド類、トリメチロールプロパントリアクリレートのような不飽和のモノ又はポリカルボン酸とポリオールとのジ、トリ又はポリエステル類、エチレングリコールジグリシジルエーテルのようなポリオールのジ又はトリグリシジルエーテル類、ジアリルアミンやトリアリルアミンのような多置換アリルアミン類、そしてそれらの任意の組み合わせからなる群より選ばれる。

【0026】重合は、当業者に知られている遊離基開始剤で開始される。これらの開始剤には、過酸化物質あるいは過酸塩触媒、アゾ触媒、いわゆるレドックス触媒、又はこれらの遊離基開始剤の任意の組み合わせや、その他同種類のものを含めることができるが、開始剤はこれらには限定されない。

【0027】ヒドロゲル材料は、遊離酸から作ってもよく、あるいは部分的に中和されたモノマーから作ってもよく、あるいはもっとはっきり言えば、適当な塩基物質、例えば水酸化ナトリウム、アンモニアといったようなものやこの種の他のものを添加して生成の前かあるいは後に部分的又は完全に中和してもよい。中和のためには、アルカリ金属を含むカチオンを生成する任意の適当な塩基性塩類、アンモニア又はアンモニウム塩類、及びアミン類を使用することができる。

【0028】出発カルボン酸モノマーの中和度は少なくとも50モル%で、最高で約60〜80モル%までであるのが好ましい。適当な場合には、上記の範囲内の中和

9

度を次に説明する炭酸塩系発泡剤を添加して部分的に達成してもよい。

【0029】次に、発泡剤について説明する。炭酸塩発泡剤は、単一塩又は混成塩を含む任意の炭酸塩又は炭酸水素塩でよく、これらには、ガス又は固体としての二酸化炭素、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸マグネシウム、ヒドロキシ炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、これら又は他のカチオン類の炭酸水素塩及び水和物も、天然の炭酸塩、例えばドロマイトのようなものも含めることができ、又はそれらの混合物も含めることができる。これらの発泡剤は、炭酸塩の加えられるモノマー溶液に溶解又は分散されながら加熱されると、二酸化炭素を放出する。最も好ましい炭酸塩発泡剤は $MgCO_3$ であって、これは式 $(MgCO_3)_x \cdot (Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O)_y$ で表すこともできる。もう一つの好ましい発泡剤は $(NH_4)_2CO_3$ である。 $MgCO_3$ と $(NH_4)_2CO_3$ は混合物で使用してもよい。

【0030】発泡剤は、約0.05重量%から約2.5重量%まで（炭酸塩入りモノマー溶液の全体重量を基準にして）を加えるのが好ましい。最も好ましいのは、約0.2重量%から約2.5重量%までの発泡剤を加えることである。発泡剤は、重合開始の前又は直後に加える必要はない。発泡剤は、後述の例で証明されるように、ポリマーゲル（ヒドロゲル）が生成されてから加えた場合には有効でなく、ゲル化したポリマーを細断又は乾燥後に加えた場合にも有効でない。

【0031】好ましい発泡剤は、多価カチオンの、例えば Mg 、 Ca 、 Zn といったようなものや他の同様のものの炭酸塩である。多価遷移金属カチオンのうちのいくつかを使用してもよいとは言うものの、それらのうちの、例えば第二鉄カチオンは、着色を引き起こしかねず、水中での加水分解平衡又は酸化還元反応にさらされることがある。これは、最終のポリマー生成物の品質管理を困難にすることがある。また、他の多価カチオン、例えば Ni 、 Ba 、 Cd 、 Hg といったようなものも、潜在的な毒性又は皮膚の過剰作用のために受け入れることができないであろう。

【0032】次に、本発明の概要について述べる。本発明の方法は、主として、超吸収ポリマーによる、合成尿、塩水、あるいは例えば尿、汗、血液といったような生物学的流体を含めた水溶液、その他同様の種類のものの吸収速度を向上させることに関連している。本発明の改良された超吸収剤は、好ましくはアクリル（メタクリル）酸系の超吸収ポリマーであり、そしてこれらの材料を製造する方法は、少なくとも1種のアクリル酸モノマー及び／又はその部分的に中和された塩（好ましくはナトリウム塩）を、架橋剤をも含有する水溶液に溶解

10

させる工程を含む。次に、モノマー-架橋剤溶液（ここではモノマー溶液と称する）を、有効微小気泡形成量の炭酸塩発泡剤を全溶液重量の好ましくは0.05重量%から約2.5重量%までの濃度で加えて完全なものに、それにより炭酸塩入りのモノマー溶液を作る。

【0033】発泡剤添加の直前、又はそれと同時に、あるいはその直後に、遊離基触媒を加える。この触媒は、当該技術分野で知られているいずれの遊離基触媒又は触媒の組み合わせでもよい。この、開始剤入り炭酸塩入りのモノマー溶液を次に適当に、たいがい熱発性重合反応により、加熱して、重合を完了させる。重合の温度は、約0~20℃の初期温度から、発熱して約80~110℃の温度にまで至る。

【0034】この炭酸塩入りモノマー溶液を重合させるとヒドロゲルが生じる。このヒドロゲルは、炭酸塩発泡剤の分解によりゲル中に生じた二酸化炭素の微小気泡構造分散系を有する。次に、この微小気泡ゲルを細断、粉碎又は別の方法により細片にして、微小気泡ヒドロゲルのゲル片を作る。これらの微小気泡ゲル片の粒径法は、約0.1mmから約5.0mmまでの範囲であり、好ましくは約10mmから約2.0cmまでの範囲である。次に、これらの細片化されたゲル片を約85℃から約210℃までの温度で乾燥させて乾燥超吸収剤ポリマーを作り、次にこれを粉碎して直径が約0.05mmから約5.0mmまでの粒子寸法にする。この粉碎された超吸収剤は、上述の水性体液や合成溶液の吸収率が改善されている。

【0035】この改良された乾燥超吸収剤ポリマーは、炭酸塩発泡剤を用いずに作られた基礎配合物のゲル強度と水（塩水又は合成尿）容量を本質的に保持する。

【0036】

【実施例】本発明を例示するために、以下に掲げる例を提供する。

【0037】アクリル酸とアクリル酸ナトリウムとを一緒にしたもの（およそ40/60/20/80）を約30~40重量%含有し、そしてアミン系の架橋剤を約0.1~0.5重量%含有する水性配合物を作る。このモノマー溶液へ下記の炭酸塩発泡剤を加える（表1参照）。

【0038】各試験ごとに、重合を開始させて完了させ、その結果得られたゲル（発泡剤なし）又は微小気泡ゲル（発泡剤あり）を粉碎して乾燥させ、そして超吸収剤の特性をゲル強度、0.9%食塩水容量及び膨潤速度について標準試験法を使って測定した。それらの結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

モノマー／炭酸塩発泡剤溶液		超吸収剤の特性			
ポリマー	発泡剤：濃度 (溶液基準)	合成原		膨潤速度 (秒)	0.9%食塩水 容量 (g/g)
		ゲル強度 (1000dyn/cm ²)			
30／70モル% アクリル酸／アクリル 酸ナトリウム	—	83 (五つの別個の 合成試料の平均)	74.4	28.1	
"	(NH ₄) ₂ CO ₃ ：2.5%	54	93.3	21.3	
"	(MgCO ₃) ₄ ・Mg(OH) ₂ ・5H ₂ O； 2.5%	反応器内内容物は発泡体のように見え、試験を完了することが できなかった	85.9	25.9	
"	(MgCO ₃) ₄ ・Mg(OH) ₂ ・5H ₂ O； 0.5%				
"	(MgCO ₃) ₄ ・Mg(OH) ₂ ・5H ₂ O； 0.25%				
"	CaCO ₃ ：0.25%				
"	カルバミド酸アンモニウム； 0.4%				

【0040】表1の結果は、同じ中和されたアクリル酸と架橋剤とから作られたブランクの超吸収剤（五つの試料の平均）と比べて、炭酸塩発泡剤を含有してなるポリマーが合成原を使用して非常に向上した膨潤速度を示すことを証明する。同様に、ゲル強度は、本質的に容量に最小限の影響を及ぼしながら改善されているように見える。

【0041】合成原の予め設定された量を吸収するのに要する秒数は、水を吸収する速度の目安である。時間が

短縮することは良い結果である。また、最終の改良超吸収剤もゲル強度を維持しつつ向上させて、生成された超吸収剤の食塩水容量は本質的になお受容できるものである。

【0042】ポリマーゲルの生成後に炭酸塩発泡剤を加えることが効果がないことを証明するために、表2に掲げる試験と、その結果を提示する。

【0043】

【表2】

	発泡剤 (MgCO ₃) 濃度 (発泡ゲル重量百分率)	合 成 尿		0.9%食塩水 容量 (g/g)
		膨潤速度 (秒)	ゲル強度 (1000 dyn/cm ²)	
乾燥した基礎超吸収剤に炭酸 マグネシウム*を添加	なし (50/50セル% アクリル酸/アクリル酸ナト リウムポリマー)	147	61.2	27.5
	7.4%	157	58.0	26.3
	0.25%	183	57.5	27.1
綿断前に発泡ゲルに炭酸マグ ネシウム*を添加	7.4%	161	68.5	23.4
	0.25%	140	68.1	24.6
綿断した発泡ゲルに炭酸マグ ネシウム*を添加	7.4%	162	66.2	23.5
	0.25%	110	59.0	26.9

* (MgCO₃)₄Mg(OH)₂·5H₂O

【0044】これから分るように、ゲル生成後の炭酸塩発泡剤の添加は改良された超吸収剤ポリマーを得るのに効果がないので、重合させる前に炭酸塩発泡剤を加えることが必要である。

【0045】試験に使用した合成尿は、水に溶解した下記のカチオン及びアニオン又は元素を含有する。

元素 濃度
Na⁺ 600~700ppm

Ca²⁺ 65~75ppm
Mg²⁺ 55~65ppm
K⁺ 1100~1200ppm
リン 240~280ppm
硫酸 450~500ppm
塩素 1100~1300ppm
硫酸根 1300~1400ppm